

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-286772

(43) 公開日 平成11年(1999)10月19日

(51) Int.Cl. ⁴ C 2 3 C 14/06 14/28 H 0 1 B 3/00 3/12	識別記号 3 0 7	F I C 2 3 C 14/06 14/28 H 0 1 B 3/00 3/12	D L F 3 0 7
		審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 4 頁)	
(21) 出願番号	特願平10-108615		
(22) 出願日	平成10年(1998) 4 月 2 日		
特許法第30条第1項適用申請有り 1997年10月2日 (社) 応用物理学会発行の「1997年(平成9年) 秋季 第58回応用物理学会学術講演会講演予稿集No. 2」に 発表			
(71) 出願人	396020800 科学技術振興事業団 埼玉県川口市本町4丁目1番8号		
(72) 発明者	川合 知二 大阪府箕面市小野原東5-26-15-615		
(72) 発明者	田畑 仁 大阪府高槻市日吉台4番町20-53		
(74) 代理人	弁理士 西澤 利夫		

(54) 【発明の名称】 カルコゲナイド系強誘電体薄膜

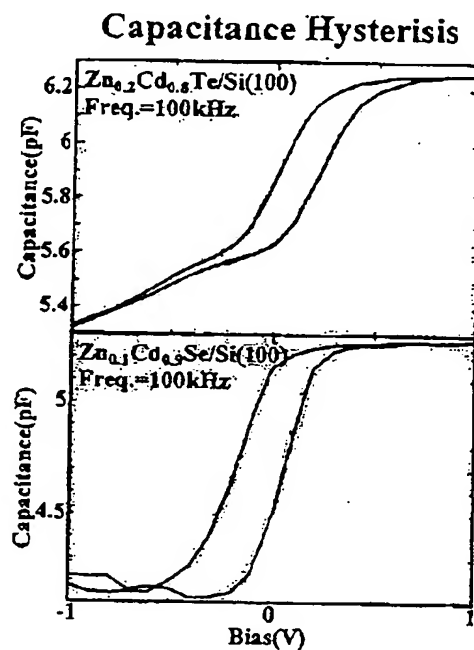
(57) 【要約】

【課題】 不揮発性メモリー (FRAM) としても有用なカルコゲナイド系薄膜を提供する。

【解決手段】 次式

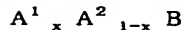
$$A^1_x A^{2}_{1-x} B$$

(A^1 は、Zn, Cd, Hg, Al, Ga, InおよびTlから選択される1種以上の元素、 A^2 は、As, Ge, SnおよびPbから選択される1種以上の元素、BはS, SeおよびTeから選択される1種以上の元素を示す。また、 $X=0\sim 1$ を示し、 $X=0$ または $X=1$ の場合には、 A^1 および A^2 は、各々、2種以上の元素を示す。) で表わされる化学組成を有する薄膜であって、強誘電体であることを特徴とするカルコゲナイド系強誘電体薄膜とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 次式



(A^1 は、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、InおよびTlから選択される1種以上の元素、 A^2 は、Si、Ge、SnおよびPbから選択される1種以上の元素、B は、S、SeおよびTeから選択される1種以上の元素を示す。また、 $X=0\sim 1$ を示し、 $X=0$ または $X=1$ の場合には、 A^1 および A^2 は、各々、2種以上の元素を有する。) で表わされる化学組成を有する薄膜であって、強誘電体であることを特徴とするカルコゲナイド系強誘電体薄膜。

【請求項2】 請求項1の薄膜において、Si基板上に配設されていることを特徴とするカルコゲナイド系強誘電体薄膜。

【請求項3】 請求項1または2の薄膜からなることを特徴とするメモリー媒体。

【請求項4】 請求項1または2の薄膜の製造法であって、気相成膜により製造することを特徴とするカルコゲナイド系強誘電体薄膜の製造法。

【請求項5】 レーザーアブレーションにより成膜する請求項4の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この出願の発明は、カルコゲナイド系強誘電体薄膜に関するものである。さらに詳しくは、不揮発性メモリーデバイスへの応用も可能とされるカルコゲナイド系強誘電体薄膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】 従来より、カルコゲナイド系化合物は、PbTeやCdTeが各々赤外線センサーや太陽電池に利用される等、広範な応用が期待されている物質である。また、近年では、Mnを含むTe系化合物は希薄磁性体としても注目されている。このようなカルコゲナイド系化合物については、この出願の発明者らによって結晶成長について検討されてきているところでもある。

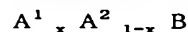
【0003】 ただ、カルコゲナイド系化合物は、その特性が注目されながらも、実際の利用については必ずしも十分に拡がっていないのも確かである。一方、この出願の発明者らは、メモリー媒体としての強誘電体メモリー(FRAM)について検討を続けてきており、DRAMと同じ高速、大容量、低電力性を保ちながら不揮発性を備えたメモリーとしてのFRAMに注目し、その性能高度化のための方策として非酸化物系強誘電体の利用を探索してきた。それと言うのも、不揮発性メモリーにおいては、Si基板への直接的成膜が必須となるが、従来では、ほとんどの強誘電体が酸化物であるために、界面に酸化シリコンが形成されて低誘電層になるという深刻な問題があったからである。

【0004】 非酸化物系強誘電体としては、トリグリシン硫化合物やポリビニリデン弗化物も知られているが、Si基板上に薄膜として形成されることが知られているのはBaMgF₄にとどまっている。しかし、このBaMgF₄もその特性、安定性、さらには製造の点において難点があることから、新しいSi基板上への成膜が可能な非酸化物系強誘電体の実現が望まれていた。

【0005】 そこで、以上のような事情に鑑みて、この発明の発明者は、Si基板上への成膜も可能な非酸化物系強誘電体として前記カルコゲナイド系薄膜を提供することを課題としてきた。

【0006】

【課題を解決するための手段】 この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、 次式

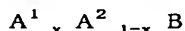


(A^1 は、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、InおよびTlから選択される1種以上の元素、 A^2 は、Si、Ge、SnおよびPbから選択される1種以上の元素、B はSi、SeおよびTeから選択される1種以上の元素を示す。また、 $X=0\sim 1$ を示し、 $X=0$ または $X=1$ の場合には、 A^1 および A^2 は、各々、2種以上の元素を有する。) で表わされる化学組成を有する薄膜であって、強誘電体であることを特徴とするカルコゲナイド系強誘電体薄膜を提供する。

【0007】 そして、この出願の発明は、Si基板上に配設されていることを特徴とするカルコゲナイド系強誘電体薄膜を提供する。また、この出願の発明は、上記薄膜からなることを特徴とするメモリー媒体も提供する。さらに、この出願の発明は、以上の薄膜の製造法であって、気相成膜により製造することを特徴とするカルコゲナイド系強誘電体薄膜の製造法と、その代表例としての、レーザーアブレーションにより成膜する製造法をも提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】 この出願の発明は、以上のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。まず、この出願の発明の薄膜は、その化学組成としては、



として表わされ、 A^1 、 A^2 、およびBは、各々、次の方系のうちの1種以上のものとして規定される。

【0009】

A^1 : 同期律表2B族元素 (Zn、Cd、Hg)

同期律表3B族元素 (Al、Ga、In、Tl)

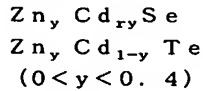
A^2 : 同期律表4B族元素 (Si、Ge、Sn、Pb)

B : 同期律表6B族元素 (S、Se、Te)

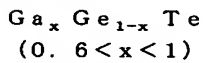
A^1 と A^2 の元素の割合については、前記系数Xは0以上1以下の数を示す。そして、 $X=0$ 、 $X=1$ の場合、すなわち、 $A^1 B$ 、 $A^2 B$ の場合には、 A^1 および A^2 は、各々、前記 A^1 および A^2 の元素のうちの2種以上

のものとなる。たとえば、代表的な元素構成例としては、 Cd-Zn-Se 、 Cd-Zn-Te 、 Ga-Ge-Te 、 Pb-Ge-Te 、 Pb-Sn-Te 、 Ge-Sn-Te 、 Ca-Ge-Se 、 Al-Ga-Ge-Te 、 Ta-Sn-Te 、 Cd-Si-Se 等が例示される。

【0010】これらのカルコゲナイド系化合物は、 Si 基板上に成膜することができ、強誘電体薄膜として特徴のあるものとなる。さらに具体例として示すと、 $X=1$ の場合として、



を、また、



を示すこともできる。

【0011】なお、現状においては、不揮発性メモリーへの応用のためには Si 基板が用いられるが、その用途、目的によってはそれ以外の各種のものであってもよい。チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム等の各種のものが考慮される。薄膜の形成には、気相成膜法の各種のものが考慮される。真空蒸着法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法等である。CVD法であってもよい。

【0012】なかでも、この発明においては、室温という低温条件での成膜も可能とする方法として、レーザーアブレーション法が好適なものの一つとして採用されるターゲット物質にレーザー光を照射して基板上に成膜する方法である。この方法においては、より好ましくは、希ガス(Ar 等)の不活性雰囲気下、もしくは高真空下において行うのが適当である。

【0013】成膜されたこの発明のカルコゲナイド系強誘電体薄膜は、たとえば Si 基板上においては不揮発性メモリーとして有用なものとなる。以下、実施例を示し、さらに詳しく説明する。

【0014】

【実施例】実施例1

水素終端した p 型 $\text{Si}(100)$ を基板として用い、室温において、 ArF エキシマレーザーの照射によりターゲットのレーザーアブレーションを行い、対向する基板上に $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{Te}$ 、 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{Se}$ の薄膜を各々成膜した。

【0015】なお、成膜は、 Ar 雰囲気(10^{-3}Torr 以下)において行った。図1は、 $\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{Te}/\text{Si}(100)$ および $\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{Se}/\text{Si}(100)$ のXRDパターンを示した図である。また、図2は、 $\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{Te}/\text{Si}(100)$ および $\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{Se}/\text{Si}(100)$ の場合の C-V 曲線を示したものである。ヒステリシスが観測され、強誘電体であることが確認された。

実施例2

実施例1と同様にレーザーアブレーション法によって $\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ の薄膜を形成した。

【0016】図3は Ge の含有量と抵抗との関係を示したものである。また、図4は、 $\text{Ga}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}\text{Te}/\text{Si}(100)$ の薄膜の D-E 特性を示した図である。 Ga-Ge -カルコゲナイド系強誘電体薄膜の薄膜が確認された。

【0017】

【発明の効果】以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、不揮発性メモリー(FRAM)への応用としても有用な、非酸化物系のカルコゲナイド系強誘電体薄膜が提供される。

【図面の簡単な説明】

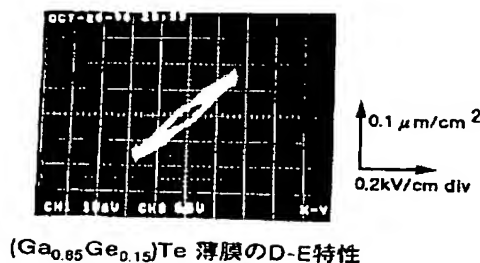
【図1】 $\text{Zn-Cd-Te}/\text{Si}(100)$ 、 $\text{Zn-Cd-Se}/\text{Si}(100)$ のXRDパターンを示した図である。

【図2】 $\text{Zn-Cd-Te}/\text{Si}(100)$ 、 $\text{Zn-Cd-Se}/\text{Si}(100)$ の C-V 曲線を示した図である。

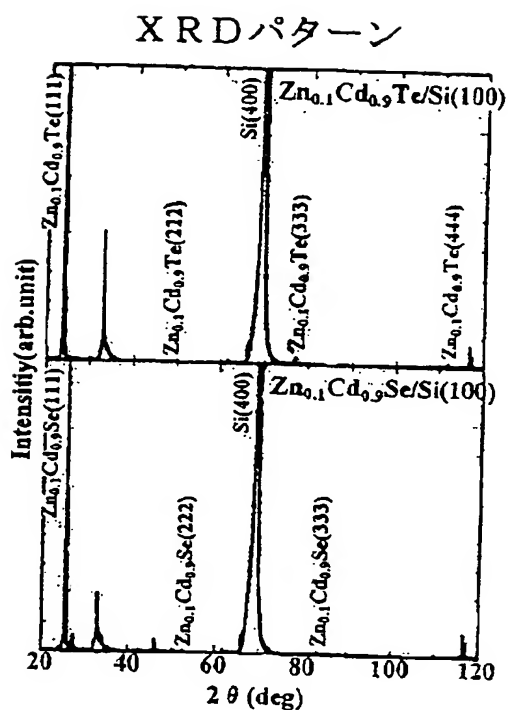
【図3】 $\text{Ga-Ge-Fe}/\text{Si}(100)$ の含有量と抵抗との関係を示した図である。

【図4】 $\text{Ga-Ge-Te}/\text{Si}(100)$ の D-E 特性を示した図である。

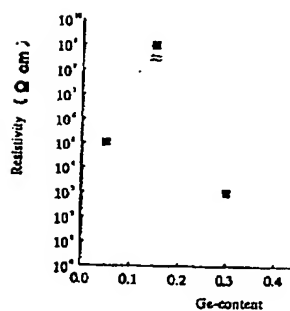
【図4】



【図1】



【図3】



【図2】

